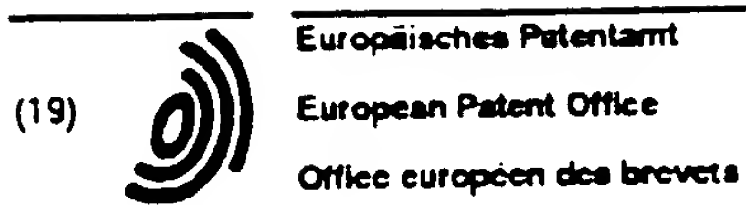


- (oxidizing gas; fabrication of elec. insulating film by CVD with excellent gap-filling ability)
- IT 992-94-9
 RL: PEP (Physical, engineering or chemical process); RCT (Reactant);
 PROC (Process)
 (source; fabrication of elec. insulating film by CVD with excellent gap-filling ability)
- L110 ANSWER 2 OF 6 HCA COPYRIGHT 1998 ACS
- AN 126:25635 HCA
- TI Isolation process by deposition of viscous oxide in narrow cavities and semiconductor device
- IN Brouquet, Pierre
- PA France Telecom, Fr.
- SO Eur. Pat. Appl., 7 pp.
 CODEN: EPXXDW
- PI EP 743675 A1 961120
- DS R: DE, GB
- AI EP 96-400999 960510
- PRAI FR 95-5710 950515
- DT Patent
- LA French
- IC ICM H01L021-312
 ICS H01L021-316; H01L021-762
- CC 75-2 (Electric Phenomena)
- AB The invention concerns a method of elec. isolation of conductive or semiconductive materials on a substrate, characterized in comprising at least the following steps: (1) depositing on predetd. regions of the substrate to be insulated .gtoreq.1 layer of conformal oxide; (2) depositing on the predetd. regions, by chem. reaction in plasma phase of tetraalkosilicate and H2O2, a layer of smooth precursor oxide; (3) depositing on the predetd. regions .gtoreq.1 isolation oxide layer; and (4) effecting transformation by annealing. The invention equally concerns semiconductor devices and integrated circuits with isolated narrow cavities.
- ST insulation deposition viscous oxide cavity semiconductor; device semiconductor insulation narrow cavity; integrated circuit insulation narrow cavity
- IT Electric insulators
 Integrated circuits
 Semiconductor devices
 Viscous materials
 (isolation process by deposition of viscous oxide in narrow cavities and semiconductor device)
- IT Oxides (inorganic), processes
 RL: DEV (Device component use); PEP (Physical, engineering or chemical process); SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation);
 PROC (Process); USES (Uses)
 (isolation process by deposition of viscous oxide in narrow cavities and semiconductor device)
- IT 7631-86-9P, Silica, processes
 RL: DEV (Device component use); PEP (Physical, engineering or chemical process); SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation);
 PROC (Process); USES (Uses)

(11) **EP 0 743 675 A1**(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**(43) Date de publication:
20.11.1996 Bulletin 1996/47(51) Int Cl⁶: H01L 21/312, H01L 21/316,
H01L 21/762

(21) Numéro de dépôt: 96400999.7

(22) Date de dépôt: 10.05.1996

(84) Etats contractants désignés:
DE GB

(30) Priorité: 16.05.1995 FR 9605710

(71) Demandeur: FRANCE TELECOM
75015 Paris (FR)(72) Inventeur: Brouquet, Pierre
38920 Crolles (FR)(74) Mandataire: Casalunga, Axel
BUREAU D.A. CASALONGA - JOSSE
Morassistrasse 8
80469 München (DE)(54) **Procédé d'isolateur électrique par dépôt d'oxyde à l'état visqueux dans des cavités étroites et dispositif semi-conducteur correspondant**

(57) L'invention concerne un procédé d'isolement électrique de matériaux conducteurs ou semi-conducteurs d'un substrat, caractérisé en ce qu'il comporte au moins les étapes suivantes

(a) on dépose sur les régions prédéterminées du substrat à isoler au moins une couche d'oxyde isolant dit conforme;

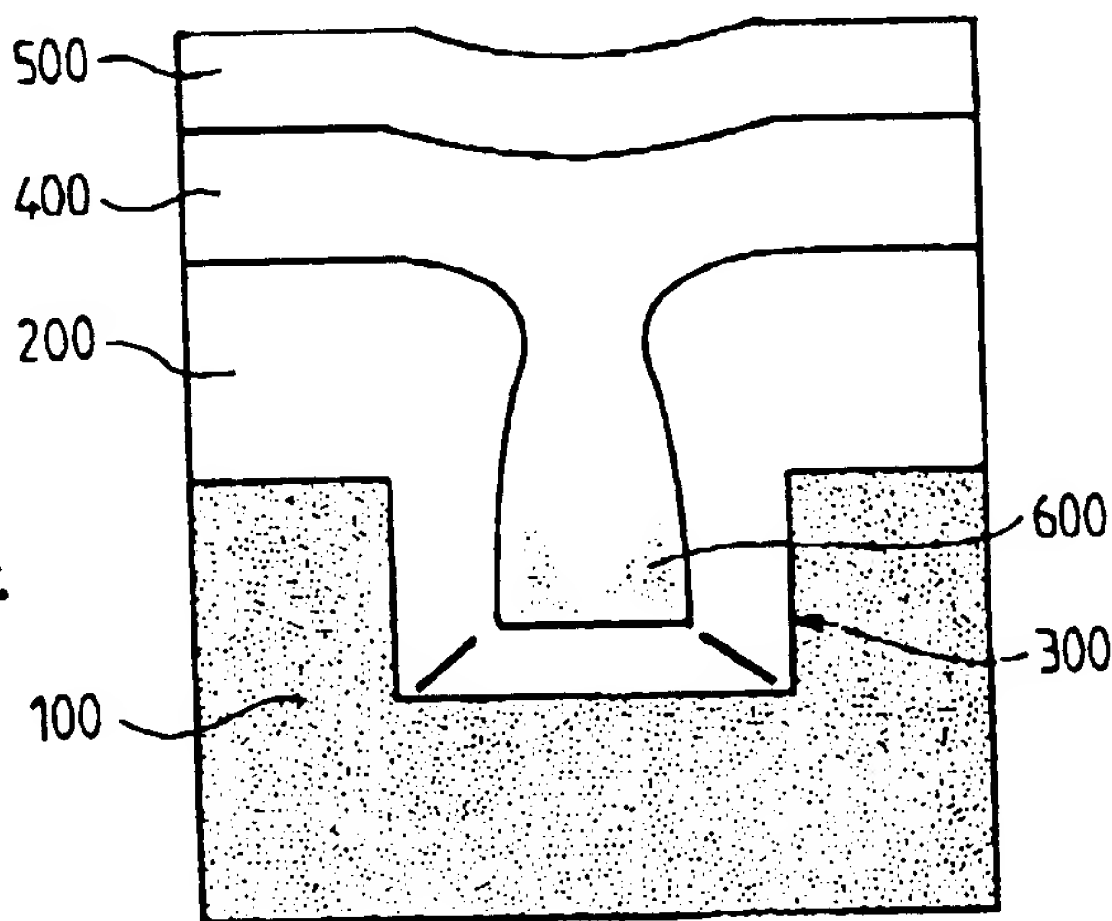
(b) on dépose sur les régions prédéterminées, par réaction chimique en phase plasma de tétraalkosi-

licat et de peroxyde d'hydrogène, une couche de précurseur d'oxyde aplatisant;

(c) on dépose sur les régions prédéterminées au moins une couche d'oxyde isolant; et

(d) on effectue un recuit de transformation

Elle concerne également les dispositifs semi-conducteurs et éléments de circuits intégrés à cavités étroites isolées.

FIG. 3c

EP 0 743 675 A1

1

EP 0 743 675 A1

2

Description

L'invention concerne un procédé qui permet de réaliser l'isolement électrique de matériaux conducteurs ou semi-conducteurs utilisés en micro-électronique et présentant des cavités étroites par dépôt d'oxyde à l'état visqueux, ainsi que des dispositifs comportant de telles cavités.

Les techniques d'isolation de matériaux conducteurs, par exemple de métaux utilisés pour les interconnexions pour des circuits intégrés notamment ou de matériaux semi-conducteurs pour les zones actives de substrat semi-conducteur évoluant, dans le cadre de la réduction des dimensions des circuits intégrés ou à semi-conducteurs et de l'augmentation de densité dans le domaine de la micro-électronique.

On connaît déjà des techniques de dépôt en phase vapeur, par réaction chimique en phase vapeur (CVD) ou en phase plasma (PECVD), utilisées notamment pour l'isolation en micro-électronique réalisée en oxyde de silicium. Les techniques citées ci-dessus mettent toutes en oeuvre des réactions chimiques utilisant des composés à base de silicium, comme le silane, le tétraéthylorthosilicate ou le dichlorosilane, ainsi que des oxydants (O_2 , N_2O , O_3). Toutes ces réactions produisant un radical SiO responsable de la formation de l'oxyde de silicium. L'oxygène non saturé du radical SiO est extrêmement réactif, la liaison chimique créée immédiatement lors de l'arrivée sur la surface d'un radical SiO est très solide et le dépôt se produit sans aucune mobilité de surface, du fait de la réticulation tridimensionnelle.

Tous les dépôts produits usuellement à base de SiO sont dits conformes, c'est-à-dire qu'ils se forment parallèlement aux surfaces sur lesquelles ils sont déposés.

Quand les motifs à recouvrir sont serrés, par effet d'ombrage, l'appauvrissement du flux de radicaux SiO empêche la formation de l'oxyde dans les cavités étroites.

L'invention a pour but de proposer un procédé de dépôt d'oxyde à l'état visqueux qui permet de remplir ces cavités étroites.

Le procédé de l'invention permet de remplir des cavités étroites et d'aplanir les surfaces recouvertes par de l'oxyde qui, après recuit, présente des qualités semblables à celles des oxydes de silicium SiO_2 déposés par les méthodes conventionnelles.

L'invention concerne ainsi un procédé d'isolement électrique de matériaux conducteurs ou semi-conducteurs d'un substrat comportant au moins les étapes suivantes :

(a) on dépose sur les régions prédéterminées du substrat à isoler au moins une couche d'oxyde isolant dit conforme;

(b) on dépose sur les régions prédéterminées, par réaction chimique en phase plasma de tétraalkosilicate et de peroxyde d'hydrogène, une couche de

précurseur d'oxyde aplanissant;

(c) on dépose sur les régions prédéterminées au moins une couche d'oxyde isolant; et

(d) on effectue un recuit de transformation.

Selon l'invention, on entend par substrat les matériaux conducteurs ou semi-conducteurs dont on cherche à réaliser l'isolement électrique, au moins dans des régions prédéterminées. Il peut s'agir notamment de métaux utilisés pour les interconnexions ou des zones actives semi-conductrices de semi-conducteurs.

Le procédé selon l'invention s'applique particulièrement aux régions présentant des cavités étroites, pour l'isolation latérale par tranchées du substrat semi-conducteur ou l'isolation inter-métal pour des niveaux de connexion.

Par cavités étroites, on entend tous motifs pour lesquels les dépôts usuels sont susceptibles de provoquer des effets d'ombrage.

Ainsi, selon l'invention, l'eau oxygénée utilisée se décompose en phase plasma pour donner naissance à un radical hydroxyle OH . Lorsque le composé gazeux du silicium qu'est le tétraalkosilicate ou tétraalkylorthosilicate est mis en contact avec OH en phase plasma ou en phase CVD, il s'oxyde en formant un radical $RSiOH$ où R représente un radical alkyle dans lequel l'oxygène n'est pas saturé et peut ainsi donner naissance à un dépôt d'oxyde riche en groupe silanol ($SiOH$).

La réaction en phase plasma mettant en oeuvre du tétraalkylorthosilicate et du peroxyde d'hydrogène permet d'obtenir un tel dépôt et une teneur en silanol suffisante pour produire une couche liquide visqueuse.

Le radical silanol est fragile et un recuit permet de mener la destruction quasi-totale des groupements silanol présents dans l'oxyde : lors de ce recuit, le silanol se transforme en SiO en libérant de l'hydrogène ou de l'eau. Le matériau précurseur ainsi recuit se transforme en oxyde de silicium SiO_2 .

Comme composés gazeux du silicium, on peut utiliser les composés tétraalkylorthosilicates usuels en micro-électronique et plus particulièrement les tétraalkylorthosilicates portant des groupements alkyle, pourvu que le radical alkyle ne forme pas de condensable lourd. Il peut s'agir des groupements méthyle, éthyle ou butyle.

L'utilisation de cette technique permet de remplir convenablement les cavités à faibles géométries ou cavités étroites. Ainsi, le procédé selon l'invention permet le remplissage sans défaut de cavités étroites; par cavités étroites, on entend notamment des cavités de largeur de l'ordre de $0,4 \mu m$ et des profondeurs supérieures à $1 \mu m$.

L'invention a également pour objet un dispositif semi-conducteur ou interconnexion comportant un substrat semi-conducteur ou conducteur qui présente des régions isolées par de l'oxyde de silicium, caractérisé par le fait qu'il comprend au moins une région prédéterminée du substrat destinée à former ultérieurement une zone active et/ou comportant des cavités

EP 0 743 675 A1

étroites et en ce que l'isolant comporte au moins une première couche d'oxyde dit conforme, une couche d'oxyde formée à l'état visqueux par réaction en phase plasma de tétraalkosilicate et de peroxyde d'hydrogène et une seconde couche d'oxyde, la couche formée à l'état visqueux étant disposée entre la première et la seconde couches d'oxyde.

D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à l'examen de la description détaillée des modes de mise en oeuvre et de réalisation de l'invention, nullement limitatifs, et des dessins annexés, sur lesquels :

la figure 1 illustre les dépôts usuels SiO_2 conformes; la figure 2 illustre l'appauvrissement par effet d'ombrage du flux de radicaux SiO lors de l'application du flux d'espèces actives après un dépôt conforme; Les figures 3a, 3b et 3c illustrent la mise en oeuvre du procédé selon l'invention dans une région de substrat à faible géométrie

Tel qu'illustré à la figure 1, une couche d'oxyde 2 s'est formée parallèlement aux surfaces du substrat 1 sur lesquelles elle est déposée et une zone de défaut de densité 3 apparaît; il s'agit d'une faille linéaire confondue avec la bissectrice des angles rentrants.

Comme cela apparaît à la figure 2, lors de l'application usuelle d'un flux subséquent d'espèces actives après le dépôt conforme 20 sur un substrat 10 dans un motif à faible géométrie 30, le flux 40 appliqué de façon homogène sur la surface est appauvri à l'arrivée au fond du motif 30, du fait de l'effet d'ombrage provoqué par le dépôt conforme 20.

Tel qu'illustré sur les figures 3a à 3c, le mode de mise en oeuvre du procédé selon l'invention comporte tout d'abord le dépôt usuel d'une couche d'oxyde 200 sur un substrat 100 dont un motif de faible géométrie 300 est représenté. La formation de cette première couche 200 est réalisée par dépôt usuel d'oxyde de silicium et l'une de ses fonctions est de réaliser une protection du substrat 100. Le dépôt de la première couche d'oxyde est conforme.

Ce dépôt conventionnel d'oxyde 200 est réalisé en via notamment d'une protection des couches inférieures du circuit lors du recuit de transformation, pour éviter l'attaque des métaux.

Comme cela apparaît à la figure 3b, sur cette première couche d'oxyde 200, on réalise un dépôt en phase plasma dont le but est de remplir les cavités étroites par un passage à l'état visqueux. La couche 400, du fait de son état visqueux, remplit la cavité de faible géométrie 300.

Sur cette couche 400 déposée en phase plasma, on dépose de façon conventionnelle une couche d'oxyde 500 qui a pour fonction d'encapsuler la couche visqueuse avant le recuit de l'ensemble, et de réguler la désorption d'oxyde de carbone, d'hydrogène et d'eau, pour éviter la formation de défauts 600 et ralentir la dé-

composition du radical silanol.

Après le recuit de transformation, les défauts sont localisés dans une zone large 600 apparaissant au pied du motif.

Alors que les deux étapes (a) et (c) peuvent être réalisées de façon conventionnelle, par exemple en CVD, l'étape de dépôt de la couche d'oxyde aplanissant à l'état visqueux a lieu en phase plasma.

Les conditions de dépôt CVD ou en phase plasma sont usuelles pour le domaine de la micro-électronique. On opère de préférence sous gaz inerte, par exemple azote, argon ou hélium, de façon usuelle.

On peut par exemple mettre en oeuvre des conditions de pression de 1199 Pa (9 Torr), une puissance en Radio Fréquence de 50 Watts, l'utilisation de gaz par barboteurs à 40°C et un flux de gaz porteur, de préférence inerte, et par exemple de l'hélium, de 200 sccm, la solution de peroxyde d'hydrogène pouvant être choisie à 30%.

Le recuit est conduit dans des conditions de températures comprises entre 300°C et 1000°C; la durée du recuit dépend de la température choisie. Ainsi, pour une température de l'ordre de 400°C, on a opéré un recuit pendant environ 30 minutes, le recuit étant opéré sous azote.

La couche aplanissante issue de la réaction en phase plasma peut être identifiée en analyse infrarouge, par la présence du groupement SiOH (nombre d'onde 3360 et 940 cm^{-1}).

Par ailleurs, après recuit de la couche d'oxyde aplanissant, on peut observer sur les dispositifs à cavités étroites isolées, les défauts de densité, en les révélant par immersion dans une solution d'acide fluorhydrique.

Alors que dans le cas des oxydes conventionnels, les défauts sont localisés sur une faille linéaire confondue avec la bissectrice des angles rentrants (voir figure 1, zone 3 et figures 2 et 3 dans la couche 20, 200), dans le cas des oxydes déposés en phase visqueuse, ces défauts sont moins nets et ils sont localisés dans une zone large au pied du motif (voir figure 3c, zone 600).

Le procédé selon l'invention peut aussi remplacer les procédés d'aplanissement conventionnels, notamment des procédés dms SOG (spin on glass). Il peut être utilisé conjointement au polissage mécano-chimique.

Revendications

1. Procédé d'isolement électrique de matériaux conducteurs ou semi-conducteurs d'un substrat, caractérisé en ce qu'il comporte au moins les étapes suivantes :

- (a) on dépose sur les régions prédéterminées du substrat à isoler au moins une couche d'oxyde isolant dit conforme;
- (b) on dépose sur les régions prédéterminées, par réaction chimique en phase plasma de té-

To: Tricia Motl

From: ReedFax Information Service(tm)

4-22-98 6:07pm p. 5 of 8

5

EP 0 743 675 A1

6

tetraalkosilicate et de peroxyde d'hydrogene, une
couche de precurseur d'oxyde aplanissant;
(c) on depose sur les regions predeterminees
au moins une couche d'oxyde isolant; et
(d) on effectue un recuit de transformation.

5

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce
que le tétraalkosilicate est du tétraéthylorthosilica-
te.

10

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé
par le fait que le recuit de transformation est effec-
tué à une température comprise entre 300° et
1000°C.

15

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, ca-
ractérisé en ce que le recuit est effectué à une tem-
pérature de l'ordre de 400°C.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, ca-
ractérisé en ce que le dépôt de la seconde couche
d'oxyde encapsule le dépôt de la couche à l'état vis-
queux

20

6. Dispositif semi-conducteur ou interconnexion com-
portant un substrat semi-conducteur ou conducteur
qui présente des régions isolées par de l'oxyde de
silicium, caractérisé par le fait qu'il comprend au
moins une région prédéterminée du substrat desti-
née à former ultérieurement une zone active et/ou
comportant des cavités étronées et en ce que l'iso-
lant comporte au moins une première couche d'oxy-
de dit conforme, une couche d'oxyde formée à l'état
visqueux par réaction en phase plasma de tétraalk-
osilicate et de peroxyde d'hydrogène et une secon-
de couche d'oxyde, la couche formée à l'état vis-
queux étant disposée entre la première et la secon-
de couches d'oxyde

25

30

35

40

45

50

55

To: Tricia Motl

From: ReadFax Information Service(tm)

4-22-98 6:07pm p. 6 of 8

EP 0 743 675 A1

FIG.1

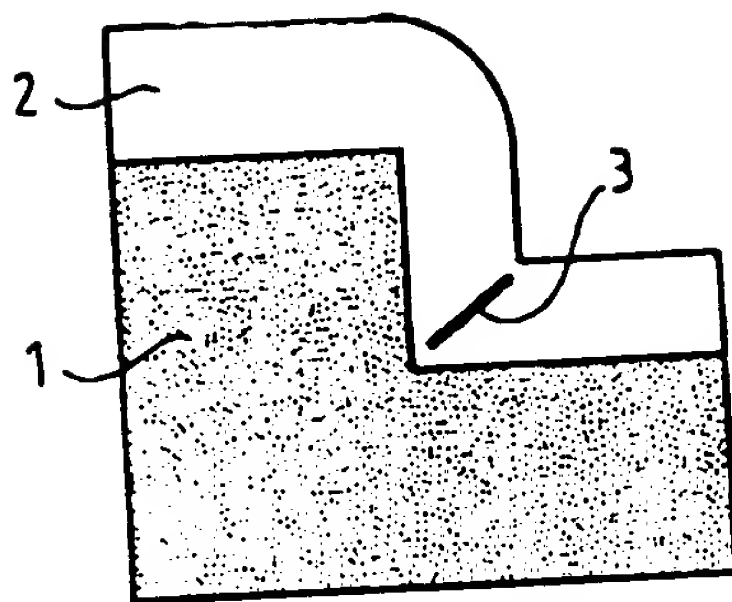
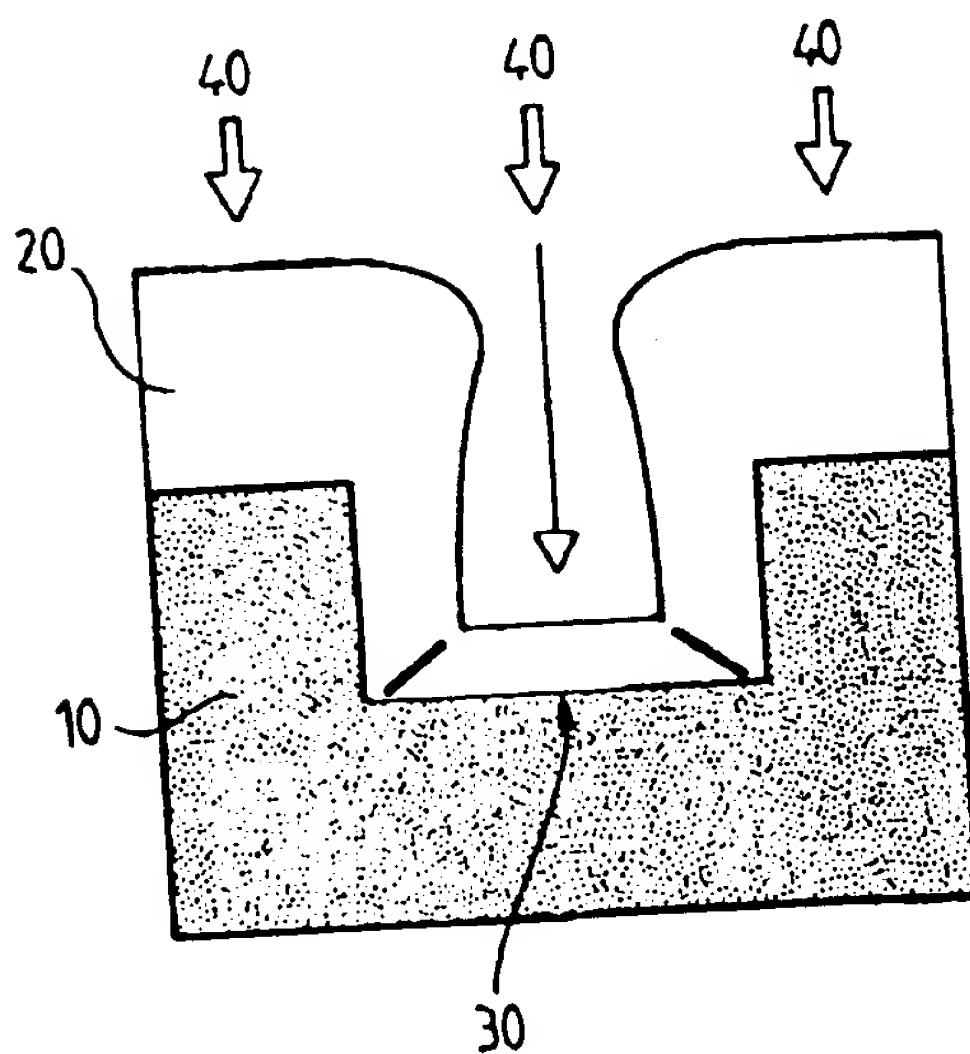


FIG.2



EP 0 743 675 A1

FIG. 3a

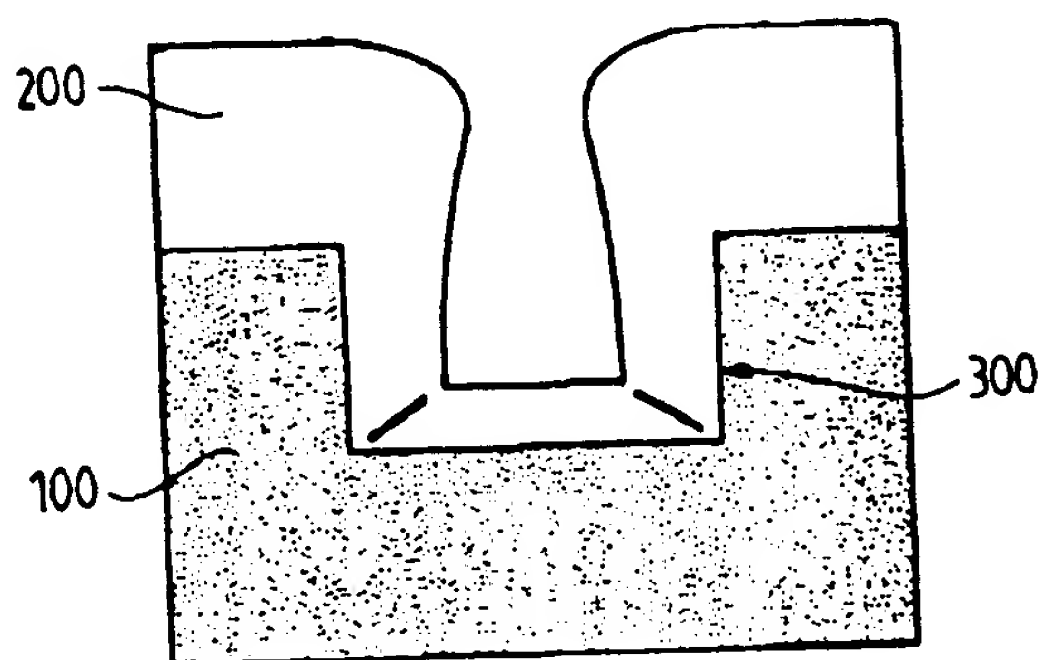


FIG. 3b

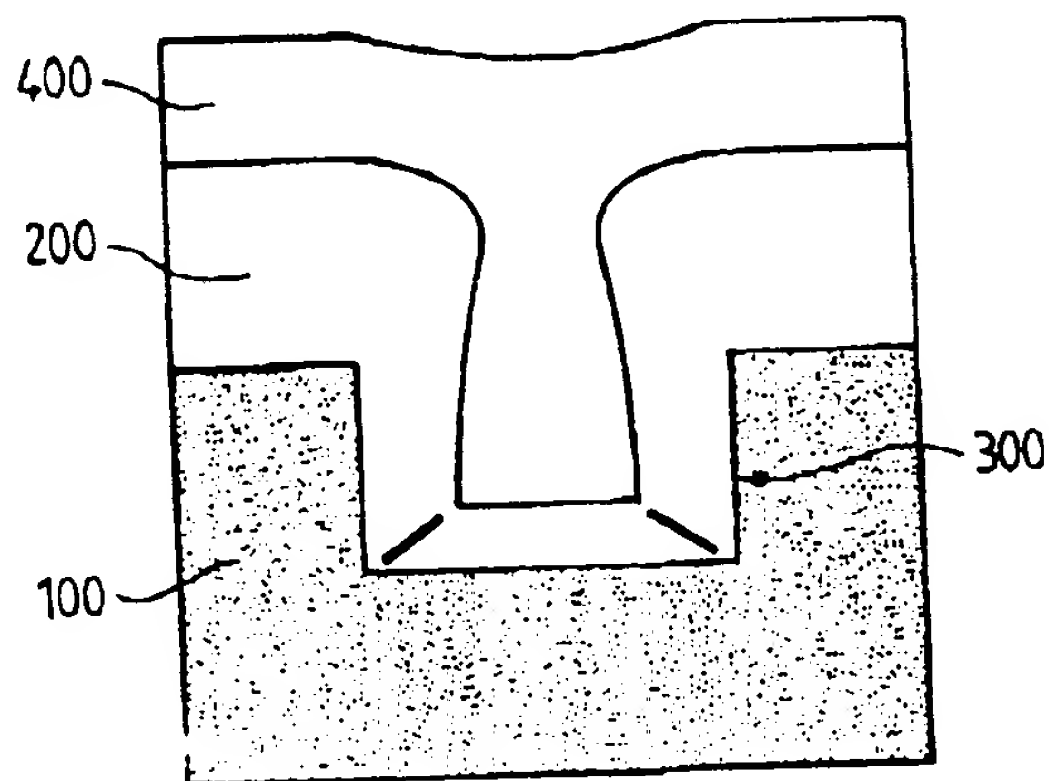
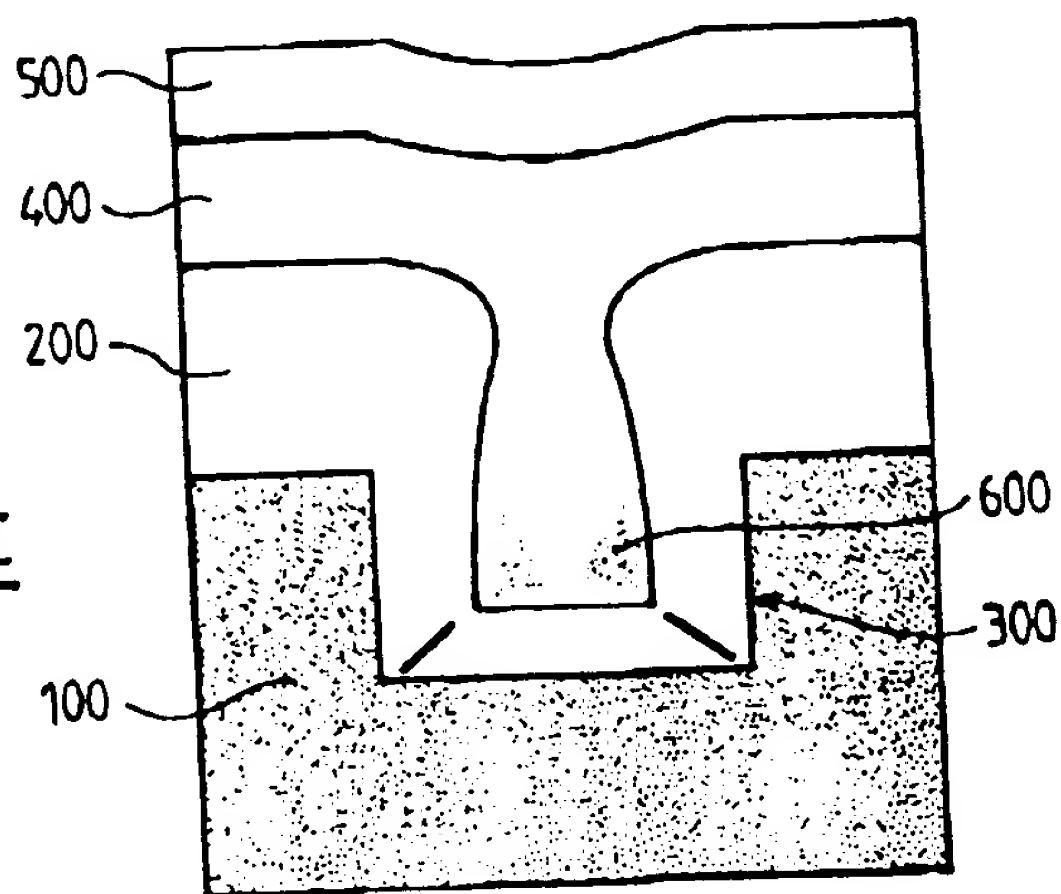


FIG. 3c



To: Tricia Motl

From: ReadFax Information Service(tm)

4-22-98 6:07pm p. 8 of 8

EP 0 743 675 A1



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande
EP 96 40 0999

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation de document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revue/Classification	CLASSIFICATION DE LA DEMANDE (Revue)
X	EP-A-0 519 079 (FUJITSU) * revendications: figures 1.5 *	1-5	H01L21/312 H01L21/316 H01L21/762
Y	* idem *	1-6	
Y	WO-A-94 01885 (ELECTROTECH EQUIPMENTS) * figure 3 *	1-5	
Y	EP-A-0 540 277 (SGS-THOMSON) * colonne 2, ligne 52 - ligne 55; revendication 1 *	6	
Y	JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, vol. 137, no. 1, Janvier 1990, MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE US, pages 229-234, XP000133070 SHOLINSKY ET AL: "Material properties of spin-on silicon oxide (SOX) for fully recessed NMOS field isolation" * abrégé *	6	
A,D	SEMICONDUCTOR INTERNATIONAL, USA, vol. 17, no. 14, Décembre 1994, pages 85-88, XP002010758 DOBSON ET AL: "Advanced SiO2 planarization using silane and H2O2" * abrégé *	1-6	DOCUMENTS TECHNIQUES EXTRACTES GÉNÉRAUX H01L
P,A	WO-A-95 31823 (ELECTROTECH EQUIPMENTS) 23 Novembre 1995 * abrégé *	1-6	

Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications

Lieu de la recherche: **LA HAYE**

Date d'achèvement de la recherche: **13 Août 1996**

Rechercheur: **Gori, P**

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS

X: priorité revendiquée par rapport à la demande
Y: priorité revendiquée par rapport à la demande
A: art de la demande
O: revendication non-révisée
P: document intermédiaire

X: document en priorité à la base de l'invention
Y: document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date
O: état de la demande
L: état pour d'autres raisons
A: nombre de la même famille, document correspondant